

ノート

牛酪脂混合油中の酪酸定量法

稻 田 武*

1 緒 言

牛酪脂混合油中の牛酪脂含有量については、従来種々の定量法が検討されているが、著者は牛酪脂に特異的に含まれている酪酸の定量¹⁾により、牛酪脂含有量を定量することを検討した。油脂分析は一般的な方法として、油脂をメチルエステル化して、ガスクロマトグラフィーにより構成脂肪酸の分離、定量を行うが、牛酪脂のように短鎖脂肪酸を含むものは、その水溶性および揮発性のため、定量的に回収することが困難である。そのため、水溶性を利用して水層に酪酸を抽出する方法を試み、酪酸定量により、混合油中の牛酪脂の定量に応用した。

Table 1 は当分析室に分析依頼のあった際、輸入業者より提出された牛酪脂混合油分析表（牛酪脂 70%，水添大豆油 30%）の一部を必要部分のみ抜き出したものである。

また Fig.1 は提出された牛酪脂と水添大豆油より、混合率の変化による特定脂肪酸含有量の変化を図示したものである。

Table 1 より、牛酪脂、水添大豆油混合油の場合、参考にし得る数値は、一般恒数ではけん化値で、ヨウ素値、ライヘルトマイスル値はかなりばらついて参考になし得ない。脂肪酸組成では C4 (プチルエステルとして定量) の値は、回収操作に難点がありばらつきが大きすぎて参

Table 1 Analysis of Butter fat preparations. (Butter fat 70%, hydrogenated soya bean oil 30%)

Import.	Chemical const.			Compositions of fatty acids																		ΣC18/C14*
	IV	SV	RMV	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C _{14:1}	C ₁₆	C _{16:1}	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀					
4	46.8	219.4	21.2	2.6	1.1	0.9	1.7	2.0	7.6	1.8	24.2	1.9	10.5	39.4	4.0	tr.	0.1	7.1				
8	48	217.7	19.2	4.2	1.6	1.4	2.5	3.1	7.6	2.4	22.1	2.9	10.3	40.5	3.7	tr.	0.9	7.2				
9	47.5	218.5	18.5	3.5					7.6		22.1		10.8	40	3.9	0.2		7.23				
9	49.6	217.6	20.6	2.6					6.7		24.1		10.2	41	4.0	0.1		8.26				
10	49.2	218	19.7	2.7					7.8		21.5		10.5	40.4	4.2	0.2		7.1				
10	48.7	219	20.4	3.2					6.7		21.9		10.7	40.7	3.9	0.1		8.27				
10	47	219.5	19.2	3.4					7.7		23.1		10.7	39.7	3.8	0.1		7.06				
10	49.1	219.2	21.4	4.0					6.7		21.9		10.3	41.5	4.0	tr.		8.33				
10	48	218.1	18.1	3.5					6.8		22.3		10.2	40.6	3.9	tr.		8.05				
10	48.5	219.7	19.5	3.5					7.6		22.2		10.3	40.4	3.8	tr.		7.18				
11	50.1	218.6	18.8	5.4					6.7		20.1		10.2	40.6	3.9	0.5		8.24				
11	46.3	219.3	20.6	5.4					6.7		20.1		10.2	40.6	3.9	0.5		8.24				
12	47.1	220.5	21.6	4.0					7.0		21.5		10.5	41	2.7	tr.		7.75				
12	56.1	213.8	15.8	2.0					7.5		21.5		10.7	40.7	3.8	tr.		7.36				
12	47.4	219.2	20.8	4.0					7.0		21.4		10.4	40.6	3.6	tr.		7.80				

*60%, 8.68. 70%, 6.91. 80%, 5.57.

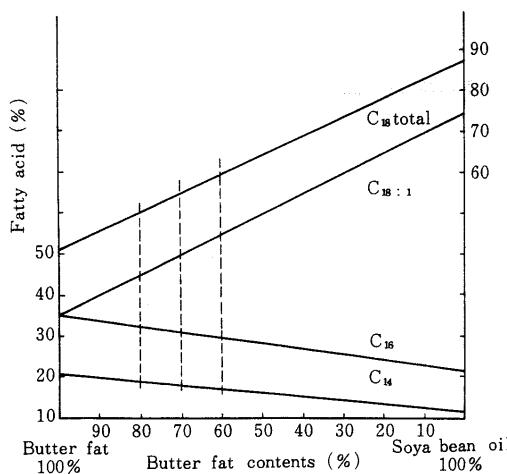


Fig.1 Relations between fatty acid contents and butter fat contents in mixed fat.(Butter fat-hydrogenated soya bean oil)

考にならない。Fig.1より $C_{18:1}$, C_{16} , C_{14} の含有率は参考になる。また従来行われている特定脂肪酸比も、分母として C_{16} をとるか C_{14} をとるか、分子として $C_{18:1}$ をとるか $C_{18\text{total}}$ をとるか比較する必要がある。Table1で見る限りでは $C_{18:1} / C_{16}$ がもっとも安定しているが、当時の分析において C_{16} が 25.5%をこえるものもかなり見出され、文献値によると²⁾牛酪脂中の C_{16} は 25.5 ~ 32.5%にわたっている。また大豆油も 2.3 ~ 10.6%の範囲である。 C_{14} は牛酪脂中には 9.3 ~ 13.8%、大豆油中にはほとんど含まれていない点より、 $C_{18:1} / C_{14}$, $C_{18\text{total}} / C_{14}$ の比較も参考になると思われる。 $C_{18\text{total}}$ 比は、冷暑による硬度調製で $C_{18:1}$ 含有量を変えることも考えられるので、 $C_{18:1}$ 比とともに $C_{18\text{total}}$ 比を求めておくと参考になるものと思われる。

2 実験方法

2・1 試料

富士製油提供の牛酪脂(オーストラリア産)および水添大豆油、輸入バターオイル、輸入牛酪脂混合油、試薬酪酸、やし油を使用した。

2・2 ガスクロマトグラフィーの条件

装置:島津GC-4BM, カラム充てん剤は, Shimalite TPA (30~60 メッシュ) に PEG 6000 を 10%コーティングしたものを用いた。カラム:ガラスカラム, 2m×3

mm, カラム温度: 160 °C, キャリヤーガス: ヘリウム 40ml/min, ディテクター温度: 200 °C, ディテクター(FID), 水素: 0.7kg/cm², 空気: 1kg/cm², レンジ: 1 × 0.01V, 感度: 10μA, チャートスピード: 10mm/min, ピーク処理シヨルダ判別レベル: 500μV, ベースライン補正屋延時間: 5sec, ,

2・3 検量線の作成

酪酸 0.5820g (100%換算) を 100ml 定容とし 25ml, 50ml を取り、酪酸水 5ml を添加し、それぞれ 200ml 定容とする。

酪酸水: 氷醋酸 50g を水で 500ml にする。

標準溶液 5μl 中に、酪酸をそれぞれ 3.6375μg, 7.275μg 含む。酪酸 / 酢酸を求めて得られた検量線は Fig.2 である。

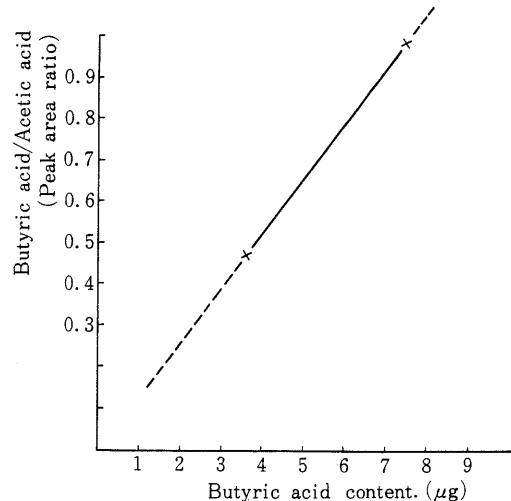


Fig.2 Calibration curve

2・4 酪酸の抽出

試料約 5g をフラスコに精秤し、1/2N アルコール加里でけん化する。脱アルコール後温湯に溶解、加熱して分液ろ斗に入れ熱湯を加えて 80ml とし、塩酸々にして振とうする。冷却放置後水層部分を分取する。ついで 2 回、50ml の熱湯に溶解、冷却放置、水層を分取する。酪酸は完全に水層に抽出される。抽出水層を 200ml メスフラスコに入れ、酪酸水 5ml を添加し、水で 200ml 定容とする。5μl をガスクロマトグラフに注入する。酪酸 / 酢酸を求めて、検量線より試料中の酪酸含有量を求める。

3 結果および考察

試料採取量と酪酸回収率

牛酪脂，牛酪脂 70% - 水添大豆油調製油，牛酪脂 70% - やし油調製油より，試料採取量と酪酸回収率の実験を行った。結果は Fig.3 に示すとおり，混合油の種類，採取量に関係なく定量的に回収し得る。完全に回収し得たか否かは，抽出残油をさらに 200ml の熱湯で抽出し，ガスクロマトグラフィーで確認した。

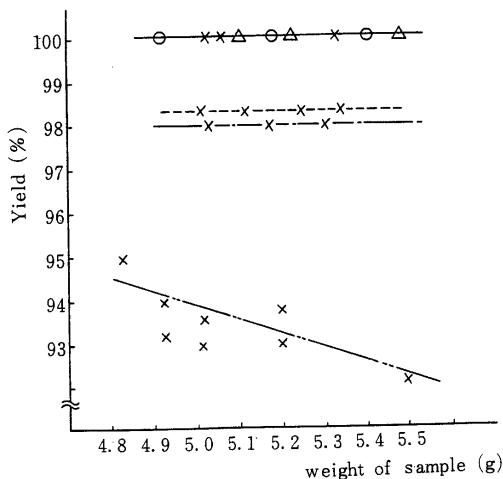


Fig.3 Recovery of butyric acid

Butter fat

- × Butter fat 70%, soyabean oil 30%
 - Butter fat 70%, coconut oil 30%
 - extracted 3 times, 80ml, 50ml, 50ml ,
 - extracted 2 times, 80ml, 80ml.
 - — H₂SO₄ decompose, water layer seperate,
 then distilled .
 - — distilled according to RMV method.
 (containes higher fatty acids.)

得られたクロマトグラムはFig.4である。

ライヘルトマイスル価測定法に準じて揮発性脂肪酸の回収実験も行ったが、回収率は採取試料の量に影響され、

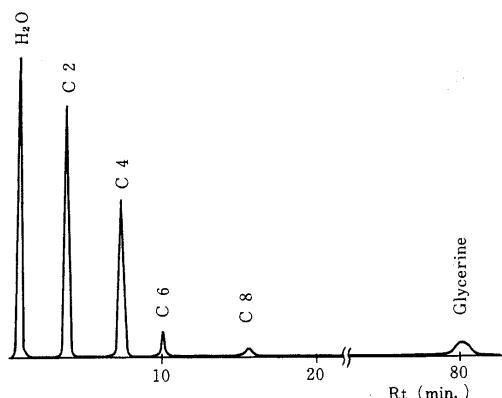


Fig.4 Gas chromatogram of water layer

同量採取の場合でも、約 1%弱の範囲で回収率にばらつきが出る。酪酸を水層に抽出する際、硫酸々性とし水溶性脂肪酸を水層に抽出後溜出実験を行うと、試料採取量に関係なく一定の溜出率 (98%) を示し、無機酸、グリセリン、塩が除去出来るので、得られるガスクロマトグラムも理想的であるが、溜出条件の規格化が必要である。

入手し得た試料および過去一年間の輸入実績を本法と脂肪酸比法で比較したものが Table 2 である。

4 結論

牛酪脂が天然産品であるため、酪酸含有量に巾があるのはさけられない。正確な牛酪脂含有量を知るためには使用した牛酪脂が入用であるが、酪酸定量による牛酪脂含有率の定量は、混合油の不明な場合、多種類混合油の場合にも適用出来る。また多くの輸入品の分析の積み重ねによる統計数値の蓄積により、牛酪脂含有量の推定も可能になるとの期待される

本研究は第11回税闇分析研究発表会で発表した。

Table 2 Butyric acid contents of Butter fats and Butter fat preparations, and comparison of Butter fat content obtained by this method and ordinary method.

Declaration Date	Compositions. declared,	Butyric acid cont. (%)	Butter fat cont. (%)*)	Butter fat cont. (%) by $\Sigma C_{18}/C_{14}$	remark
48. 10	Butter fat	4.24			New Zealand
49. 10	Butter fat (Fuji oil Products.)	3.87			Australia
50. 1	Butter fat (Fuji Oil Products.)	3.59			Australia
50. 1	Butter fat (from Y' hama Customs)	3.57			New Zealand
50. 1	Butter fat (from Y' hama Customs)	3.92			
48. 10	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.60	67.2	—	
48. 12	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.77	71.6	69	
48. 12	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.51	64.8	59.5	
49. 2	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.65	68.5	68	
49. 4	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.24	58	59.5	
49. 6	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.63	68	69	
49. 7	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.67	69	72	
49. 9	Butter fat 70%, Soyabean Oil 30%	2.52	65.1	64	
49. 10	Butter fat 70%, Coconut Oil 30%	2.68	69.3	—	
49. 12	Butter fat 70%, Coconut Oil 30%	2.72	70.3	67.4 **	
50. 1	Butter fat 70%, Coconut Oil 30%	2.46	63.6	66.6 **	

*Based on 3.87% Butyric acid **by C_{12}/C_{14}

文 献

- 1) 島津科学器械ニュース No 126, No 131.
- 2) 油脂化学便覧, 油化学 1970, 4.

Determination of Butyric Acid in Mixed Butter Fats.

Takeshi INADA *

*Kobe Customs Laboratory, 6 chome Kancho, Ikutaku, Kobe-shi, Japan

Received Sep. 13, 1975